

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Запас мощности теплообменного оборудования установки
гидрокрекинга**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института Химии

Мельникова Дмитрия Олеговича

Научный руководитель

доцент к.х.н.

О.В. Бурухина

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

Р.И. Кузьмина

Саратов 2020

Введение. Выпускная квалификационная работа Мельникова Д.О. посвящена обзору процесса гидрокрекинга, его особенностей и развития процесса.

Гидрокрекинг — это процесс, осуществляемый с целью переработки высококипящих нефтяных фракций для получения топлив и масел. Данный процесс проводят при давлении 30-200 атмосфер, температуре 330-450°С и умеренном расходе водорода 1-3% масс для глубокого превращению сырья в топливные фракции.

Первая установка гидрокрекинга была запущена в 1927 года компанией IG Farben Industrie, для получения лигнитного бензина. А технология гидрокрекинга, которую используют до настоящего времени, была направлена на получение дизельного топлива и была введена в эксплуатацию в 1958 году.

В настоящее время гидрокрекинг направлен на получение бензина, дизельного и реактивного топлив, это обосновано тем, что основным сырьём является газойль. Более легкое сырье применяют для получения компонента базового авиационного бензина, более тяжелое — автобензина. При этом гидрокрекинг позволяет получить из одного и того же сырья различные целевые продукты, а также дает возможность переработки самых разных видов сырья - от тяжелых бензинов до нефтяных остатков (в том числе и труднокрекируемых). Также в ходе гидрокрекинга не образуются тяжелые остатки, такие как кокс или пека, в основном получают легко кипящие фракции. Установки гидрокрекинга, работающие на нефтеперерабатывающих заводах, позволяют выбирать приоритет в получении бензина или дизельного топлива, если установка гидрокрекинга запущена, то приоритет будет распределен в сторону бензина, а если установка отключена, то в сторону дизельного топлива.

Развитию процессов гидрокрекинга способствует все возрастающая добыча сернистых и высокосернистых нефтей, т.к. данному процессу

сопутствует процесс гидроочистки. Гидроочистка – это процесс химического превращения веществ под действием высокого давления и температуры, а гидроочистка нефтяных фракций направлена на снижение содержания соединений, содержащих серу.

Выпускная квалификационная работа Мельникова Дмитрия Олеговича «Запас мощности теплообменного оборудования установки гидрокрекинга» состоит из 44 страниц и содержит следующие главы:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Расчетная часть;

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы выполнен литературный обзор. Представлена информация о гидрокрекинге, его типах, задачах и особенностях.

Гидрокрекинг применяется с целью получения широкого диапазона светлых нефтепродуктов – бензин, керосин и дизельное топливо. Таким способом получают и сжиженные газы C_3 - C_4 . То есть под воздействием водорода и высокой температуре происходит переработка нефтехимического сырья. В основе процессов гидрокрекинга лежат следующие реакции:

- 1) Гидрогенолиз гетероорганических соединений серы, кислорода, азота;
- 2) Гидрирование ароматических углеводородов;
- 3) Раскрытие нафтеновых колец;
- 4) Деалкилирование циклических структур;
- 5) Расщепление парафинов и алкильных цепей;
- 6) Изомеризация образующихся осколков;
- 7) Насыщение водородом разорванных связей.

Преобразования носят последовательно-параллельный характер, т.е. перечисленные реакции могут проходить как одновременно, так и поочередно. Данные реакции рассматриваются ниже.

Порядок преобразования компонентов сырья проводится за счёт природы соединений, разницы в молекулярной массе, энергии их связей, а также зависит от каталитической активности и условий процесса, т.е. все процессы происходят по кинетическим и термодинамическим закономерностям. [1]

Гидрирование соединений, содержащих серу, азот и кислород проводится с образованием сероводорода, аммиака, воды и соответствующего углеводорода.

Гидрогенолиз ароматических соединений проводится за счёт насыщения бензольных колец, также вероятен разрыв образующихся циклических нафтенов и дальнейшее деалкилирование. Нафтеновые кольца раскрываются с последующим разрывом алкильных радикалов. Если исследовать высокомолекулярные парафиновые структуры, то разрыв возникает предпочтительно в той части, где наименьшая энергия связи C-C, а именно в середине цепи. [2]

Реакции полимеризации и конденсации в результате которых образовывается кокс сильно заторможены. Основная часть реакций на катализаторах с кислотными центрами происходит по карбокатионному механизму ($RCH = CH_2 + H^+ \rightarrow R - CH^+ - CH_3$) через образование частицы, в которой на атоме углерода сосредоточен положительный заряд, и в последствии этого на выходе практически не наблюдается низкомолекулярные углеводороды, такие как метан и этан. Азотистые соединения, обладающие основным характером, например, смолы и асфальтены - для катализаторов с кислотными центрами являются ядами. С повышением числа кислотных центров на катализаторе реакции расщепления идут быстрее, чем реакции гидрирования, а со снижением кислотных центров катализатора реакции гидрирования идут быстрее.

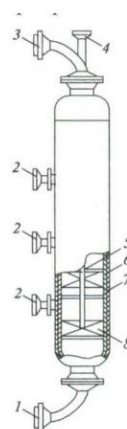
Тип катализатора играет основную роль в распределении состава продуктов на фракции и так же на глубину расщепления сырья, в заданных

условиях процесса гидрокрекинга. Т.е. показатели состава и глубины расщепления сырья практически не зависят от таких параметров процесса как: температура, давление, скорость подачи сырья и т.п. Выделяют два типа катализаторов, влияющих на тип распределения продуктов: 1) окисноалюминиевые и аморфные силикатные, 2) цеолитосодержащих. В первом случае на катализаторах происходит поэтапный путь преобразований с большим выходом первого промежуточного продукта, а именно нафтенов, а во втором случае преобладает выход предпочтительно бензиновых фракций и соответственно низкий выход промежуточных продуктов. [3]

Наибольший выход целевых продуктов достигается подбором определённого катализатора и регулированием глубины превращения сырья с направлением непревращенного остатка на рециркуляцию.

Продуктивность превращения циркулирующего остатка в целевые продукты зависит от его реакционной способности, которая не должна быть ниже реакционной способности исходного сырья, т.е. чтобы скорость реакции превращения рециркулирующего остатка не была ниже скорости превращения сырья, в противном случае преимущественно будет происходить превращение сырья, а не рециркулирующего остатка.

Для проведения процесса гидрокрекинга используют реактор идеального вытеснения, т.к. он обеспечивает максимальный выход целевых продуктов. Реактор гидрокрекинга изображён на рисунке 1.



1 – выход продуктов реакции, 2 – вход холодного водорода между слоями катализатора, 3 – вход сырья в реактор, 4 – термopара, 5 – полка для слоя катализатора, 6 – корпус реактора, 7 – футеровка реактора, 8 – слой катализатора.

Рисунок 1 - Схема реактора идеального вытеснения, который применяется в гидрокрекинге

Для процессов гидрокрекинга типично наличие трех фаз в реакторе, а именно газойль жидкая фаза, водород газ и катализатор в твёрдой фазе, от полноты их контакта между собой зависит эффективность.

Полнота контакта фаз зависит в первую очередь от нагрузки сечения катализатора по жидкой фазе. Растекание сырья в насыпном слое катализатора зависит от многих факторов, но основным фактором является поверхностное натяжение жидкости. Была найдена определённая плотность орошения, при которой все частицы катализатора одинаково смачиваются жидкой фазой. При этом в ходе экспериментов в промышленном реакторе определили, что практически отсутствует разница температур в поперечном сечении слоя катализатора.

Если плотность орошения меньше, то отмечается неполное смачивание частиц, а если большая плотность орошения, то происходит «захлёбывание» слоя катализатора и происходит радиальное движение жидкости. В процессе гидрокрекинга установившаяся плотность орошения составляет 12—18 м³/ч на 1 м² сечения слоя.

В современных установках гидрокрекинга наиболее популярны стали бифункциональные катализаторы, которые содержат в качестве гидрирующих компонентов металлы VI и VIII групп, в основном это оксиды и сульфиды молибдена, никеля, кобальта, ванадия, реже — платины, палладия, рения. Главным катализаторам является оксид алюминия или алюмосиликаты. Аморфные алюмосиликаты применяются в случае

производства среднестиллятных топлив, цеолитсодержащие – при получении бензина.

Чтобы повысить скорость процесса, а также защитить катализаторы от воздействия ядов, которые содержатся в сырье (серосодержащие и азотсодержащие вещества), используют гидрирующие катализаторы на предварительной стадии гидрокрекинга, которые в свою очередь отличаются высокой каталитической активностью в реакциях превращения гетероорганических веществ и гидрогенолиза полициклических ароматических соединений. Характеристики отдельных катализаторов гидрооблагораживания сырья гидрокрекинга (I стадия) даны в таблице, где значения 1, 2 показывают вариант катализатора. [4]

Характеристики определённых катализаторов, используемых для превращения сырья (II стадия) представлены в таблице. С целью снижения диффузионных эффектов катализаторы выпускается в виде экструдатов или мелкосферическими с размером частиц 1 — 2 миллиметра.

Таблица 1 - Характеристика катализаторов гидрокрекинга и гидрооблагораживания сырья

Показатели	I стадия		II стадия		
	1	2	1	2	3
Состав, %					
оксид никеля	7	32	10	10	9
триоксид молибдена	21	60	18	18	20
алюмосиликат	–	–	28	36	–
цеолит	–	–	–	–	19
оксид алюминия	72	8	44	36	52
Значения катализатора					
Насыпная плотность, г/см ³	0,9	1,1	0,9	0,9	0,8
Прочность, кг/мм	1,2	1,5	2,4	1,5	2,2
Удельная поверхность, м ² /г	150	77	190	190	240

Удельный объем пор, см ³ /г	0,36	0,24	0,34	0,40	0,38
Средний радиус пор, Å	60	61	38	42	35

Влияние температуры на процесс: с ростом температуры жесткость процесса возрастает, а это в свою очередь приводит к увеличению процента переработки ядов для катализаторов (серы, азота, кислорода и металлов в продуктах гидрогенизации) рисунок 2. С ростом температуры скорость гидрирования будет расти и соответственно расход водорода будет также увеличиваться до тех пор, пока не запустятся процессы дегидрирования параллельно. Но даже с учётом этого расход водорода значительно возрастает с увеличением температуры. Поэтому в процессах стараются снижать температуру, если это не отражается на качестве продуктов гидрокрекинга. При этом важным остаётся то, чтобы снизить скорость отравления катализатора. Поэтому при процессе гидроочистке температуру стараются поддерживать в пределах 260–415°С. А для процессов гидрокрекинга стараются поддерживать температуру немного выше, например, 400-455°С. [4]

Процент переработанных ядов для катализатора от температуры изображен на рисунке 2.

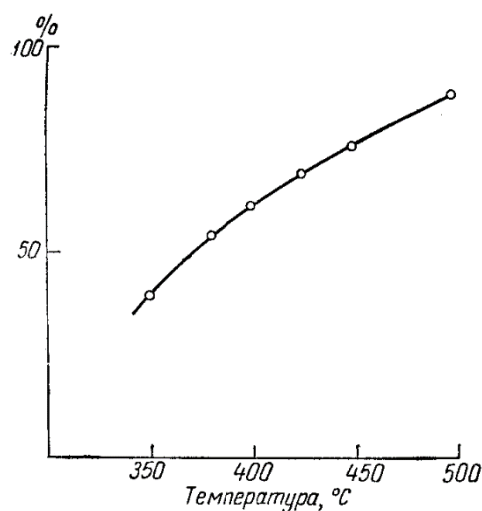


Рисунок 2 - Процент переработанных ядов для катализатора от температуры.

Давление в гидрогенизационных процессах рассматривают комплексно, а именно, учитывают общее давление в системе и парциальное давление водорода в циркулирующем газе. Если повышать парциальное давление водорода, то начинается рост скорости гидрирования и повышается скорость удаления серы, азота и кислорода, а также происходит насыщение непредельных углеводородов. Так же на катализаторах, на которых происходит процесс деструкции (гидрокрекинг), снижается содержание ароматических соединений и асфальтенов и особенно уменьшается закоксованность катализаторов, что увеличивает срок их службы. Целесообразно также поддерживать содержание водорода в циркулирующем газе на максимально возможном уровне. [5]

Процесс гидроочистки лучше вести при повышенном парциальном давлении водорода, т.к. на этой стадии происходит очистка от ядов катализатора, соответственно в циркулирующем газе стараются поддерживать 75–90 об. % H_2 . [6]

Ещё одним фактором, влияющим на результаты гидрирования, является объёмная скорость подачи. Увеличение скорости приводит к понижению интенсивности реакций, а из-за этого падает расход водорода и коксообразование. Высокую объёмную скорость в процессе можно поддерживать только в случае, если продукт, который будет гидрироваться, лёгкий. В результатах исследований нашли оптимальную объёмную скорость, она находится в пределах $0,5-7 \text{ ч}^{-1}$. Стоит отметить, что для переработки продуктов, которые получаются в результате вторичных процессов, используют объёмную скорость значительно ниже, чем если бы происходила переработка такого же фракционного состава, но уже полученные при первичной обработки нефтяной фракции. Так для примера, что если взять для переработки фракций нефти $240-350^\circ\text{C}$ (первичной

переработки сернистой нефти типа Ромашкинской), то для этого достаточно подавать сырьё с объёмной скоростью равной 4ч^{-1} , а если использовать для переработки такую же фракцию, из той же нефти, но уже взята на установках вторичной переработки (например, термического и каталитического крекинга), объёмную скорость приходится уменьшать до уровня $2-1,5\text{ч}^{-1}$. Это связано с тем, что уменьшение длительности контакта в результате повышения объёмной скорости подачи сырья снижает глубину обессеривания. [7]

Одним из важных моментов, влияющих на объёмную скорость является содержание серы в используемом сырьё. Если в сырьё содержится больше серы, то объёмная скорость подачи на гидрирование органики содержащую сернистых соединений должна быть ниже, чем для других соединений.

Проводились исследования одноступенчатого гидрокрекинга, в результате которого остаток фракций выше 350°C направлялся на рециркуляцию к общему потоку, что повлекло за собой увеличение расхода водорода в 1,5 раза. Но за счёт этого удалось увеличить выход дизельной фракции с 44-45% (при использовании одноступенчатого процесса) до 85% на сырьё, но минусом к этому снизилась глубина разложения.

Увеличение давления уменьшает коэффициент рециркуляции, а именно, исследования показывают, что при повышении давления в два раза, с 50 до 100 атмосфер, то коэффициент рециркуляции падает с 4 до 1,7 [7], т.е. это означает, что увеличивается глубина превращения сырья за один пуск через реактор. Но вдобавок к этому, в процессе рециркуляции пропускная способность реактора свежего сырья сильно падает.

Отсюда следует, что сырьё, относящееся к типу сернистого вакуумного газойля можно перерабатывать по простому одноступенчатому пути:

1) однократно, получая наряду с дизельным топливом более тяжелый, но малосернистый дистиллят, который может быть направлен на каталитический крекинг;

2) с рециркуляцией, в результате которой сырье превращается почти нацело в дизельное топливо.

В связи с увеличением объёмов производств различных топлив установки гидрокрекинга набирают популярность. И это связано не только с тем, что это простой способ получения бензинов, а также данный способ позволяет перерабатывать нефть без предварительной очистки. Ведь сырая нефть содержит в себе соединения серы, азота и кислорода, но под действием водорода образуют соответствующие соединения и выводятся из системы.

По данным обзора была определена установка гидрокрекинга с известными параметрами и произведён по ней расчёт. Был посчитан материальный баланс всей установки. Произведён тепловой расчёт теплообменника, который находится перед реактором и нагревается до нужной температуры выходящим потоком продуктов из реактора и была проведена проверка теплообменника при увеличении мощности установки на 20%. К повышенному расходу был выбран новый теплообменник.

Выводы:

На основании проведённых расчётов можно сделать следующие выводы:

1. Произведён расчёт увеличения мощности установки гидрокрекинга, установлено, что невозможно увеличение мощности работающей установки до 2531,3 тыс. тонн в год без замены теплообменника 039-Т-002.
2. Гидравлическое сопротивление межтрубного пространства равно 22354 Па, трубного пространства равно 2078 Па, что больше максимально допустимого на 24% и 21% соответственно.

3. Расчётная площадь поверхности теплопередачи необходимое для нагрева до нужной температуры равна 152 м^2 , что больше поверхности, которую имеет теплообменник на 11%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Вержичинская С.В., Н.Г.Дигуров, С.А.Синицин, Химия и технология нефти и газа М. : Издательство «ИНФРА-М», 2009г. - 400 с.
- 2 Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г.. Химия и технология нефти и газа Л., М.: Издательство "Химия", Ленинградское отделение, 1977г. - 424 с.
- 3 Рябов В.А. Химия нефти и газа. И.И.Поликарпов и др. Оборудование нефтеперерабатывающего производства. М: Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП. – 2004г. - 368 с.
- 4 ПРОНПЗ. Нефтепереработка. Установка гидрокрекинга. <https://pronpz.ru/ustanovki/gidrokreking.html> (6.04.2020).
- 5 Капустин В.М., Чернышева Е.А. -Развитие нефтепереработки в России в условиях падения цены на нефть, слабого рубля и экономических санкций, М: Издательство «Гилем» 2015г, - 100с.
- 6 Альбом по переработке нефти и газа. ГУ нефти и газа им. Губкина. М: Издательство «Техника», 2003г – 43с.
- 7 Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа/ Учебное пособие для вузов. Уфа: Издательство «Гилем», 2002г. - 672 с.